

CONTROL AGENTS AND DIPHENOLIC CROSSLINKING AGENTS POWDERED COATING COMPOSITION OF UNSATURATED GLYCIDYL COPOLYMER FLOW C

Patent number: JP48028550
Publication date: 1973-04-16
Inventor: -
Applicant: -
Classification:
- international: C08F37/18
- european:
Application number: JP19720081530 19720816
Priority number(s): US19710172228 19710816

Also published :

 US3758634 (A)
 NL7211185 (A)
 FR2149362 (A)
 BE787557 (A)
 SE378836 (B)

Abstract not available for JP48028550

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

CONTROL AGENTS AND DIPHENOLIC CROSSLINKING AGENTS POWDERED COATING COMPOSITION OF UNSATURATED GLYCIDYL COPOLYMER FLOW C

Claims of correspondent: US3758634

1.

1. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and an ethylenically unsaturated compound in such proportions as to obtain a copolymer with a glass transition temperature in the range of 40 DEGC to 90 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 2,500 to 8,500, said glycidyl ester being present in the copolymer from at least about 8 percent by weight to no more than 25 percent by weight; B. a diphenol having a molecular weight in the range of about 110 to 550, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; and C. a flow control agent forming from at least 0.05 percent to about 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene

2. The powder coating composition of claim 1 further comprising: (D) a small weight percent of a catalyst which produces a gel time for the powder coating composition greater than 1 minute at the baking temperature

3. The powder coating composition of claim 2 further comprising: a pigment forming from about 6 percent by weight to about 35 percent by weight of

4. The powder coating composition of claim 3 further comprising: a small

5. The powder coating composition of claim 2 wherein: said diphenol is selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxy diphenyl sulfone, 1,1'-bis (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, 1,3-dihydroxynaphthalene, bis(2-hydroxyphenyl) methane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl oxide,

6. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and an ethylenically unsaturated compound in such proportions as to obtain a copolymer with a glass transition temperature in the range of 50 DEGC to 80 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 3,000 to 6,500, said glycidyl ester being present in the copolymer from at least about 10 percent by weight to no more than about 20 percent by weight; B. a diphenol selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxy diphenyl sulfone, 1,1'-bis (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, 1,3-dihydroxynaphthalene, bis (2-hydroxyphenyl) methane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl oxide, bis (4-hydroxyphenyl) methane, and 2,2'-bis (4-hydroxyphenyl) butane, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming from at least about 0.05 percent to about 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst which produces a gel time for the powder coating composition at the compositions baking temperature of

7. The powder coating composition of claim 6 further including: a pigment forming from about 6 percent by weight to about 35% by weight of the total

8. The powder coating composition of claim 7 further including: a small

9. The powder coating composition of claim 6 wherein: said diphenol is selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxydiphenyl sulfone, bis(2-hydroxyphenyl) methane, and 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)

10. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and an ethylenically unsaturated compound in such proportions as to obtain a copolymer which a glass transition temperature in the range of 60 DEGC to 70 DEGC and with a molecular weight (Mn) in the range of 3,000 to 4,000, said glycidyl ester being present in the copolymer from at least about 12 percent by weight to no more than about 18 percent by weight; B. a diphenol

selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxy diphenyl sulfone, 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, 1,3-dihydroxynaphthalene, bis(2-hydroxyphenyl) methane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl oxide, bis(4-hydroxyphenyl) methane, and 2,2'-bis(hydroxyphenyl) butane, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming from at least 0.05 percent to 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst which produces a gel time for the coating composition at its baking temperature of at least 1 minute and

11. The powder coating composition of claim 10 wherein: a pigment is included which forms from about 6 percent by weight to about 35% by weight

12. The powder coating composition of claim 11 further including: a small

13. The powder coating composition of claim 10 wherein: said diphenol is selected from the group consisting of Bisphenol A and dihydroxydiphenyl

14. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and (1) an ethylenically unsaturated monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, butyl methacrylate, butyl acrylate, ethyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate; and (2) a modifying monomer selected from the group consisting of styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile and methacrylonitrile, in such proportions as to obtain a copolymer having a glass transition temperature in the range of 40 DEGC to 90 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 2,500 to 8,500, said glycidyl ester being present in the copolymer from at least about 8 percent by weight to no more than 25 percent by weight, said modifying monomer being present in the copolymer from 0 percent by weight to no more than about 35 percent by weight; B. a diphenol having a molecular weight in the range of about 110 to 550, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming from at least 0.05 percent to 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst which results in a gel time for the powder coating composition at its baking temperature of at least 1

15. The powder coating composition of claim 14 wherein: a pigment is included which forms from about 6 percent by weight to about 35 percent by

16. The powder coating composition of claim 15 wherein: a small weight

17. The powder coating composition of claim 14 wherein: said diphenol is selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxy diphenyl sulfone, 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, 1,3-dihydroxynaphthalene, bis(2-hydroxyphenyl) methane, 4,4'-dihydroxy diphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl oxide, bis

18. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and (1) an ethylenically unsaturated monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, butyl methacrylate, butyl acrylate, ethyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, and (2) a modifying monomer selected from the group consisting of styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile and methacrylonitrile in such proportions as to obtain a copolymer having a glass transition temperature in the range of 50 DEGC to 80 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 3,000 to 6,500, said glycidyl ester being present in the copolymer from at least 10 percent by weight to no more than 20 percent by weight, said modifying monomer being present in said copolymer from 0 percent by weight to no more than about 35 percent by weight; and B. a diphenol selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxy diphenyl sulfone, 1,1'-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, 1,3-dihydroxynaphthalene, bis (2-hydroxyphenyl) methane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl oxide, bis(4-hydroxyphenyl) methane, and 2,2'-bis(hydroxyphenyl) butane, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxy groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming from at least about 0.05 percent to 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst sufficient to produce a gel time for the powder coating composition at its baking temperature of at least 1

19. The powder coating composition of claim 18 wherein: a pigment is included which forms about 6 percent by weight to about 35 percent by

20. The powder coating composition of claim 19 wherein: a small weight

21. The powder coating composition of claim 18 wherein: said diphenol is selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxydiphenyl sulfone, bis(4-hydroxyphenyl) methane and 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)

22. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and (1) an ethylenically unsaturated monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, butyl methacrylate, butyl acrylate, ethyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, and (2) a modifying monomer selected from the group consisting of styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile and methacrylonitrile in such proportions as to obtain a copolymer having a glass transition temperature in the range of 60 DEGC to 70 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 3,000 to 4,000, said glycidyl ester being present in the copolymer from at least about 12 percent by weight to no more than 18 percent by weight, said modifying monomer being present in said copolymer from 0 percent by weight to no more than about 25 percent by weight; and B. a diphenol selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxy diphenyl sulfone, 1,1' bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2,2'-biphenol, 4,4'-biphenol, 1,3-dihydroxynaphthalene, bis(2-hydroxyphenyl) methane, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxydiphenyl oxide, bis(4-hydroxyphenyl) methane, and 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl) butane, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming from at least about 0.05 percent to 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular mixture (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst sufficient to produce a gel time for the powder coating composition at its baking temperature of at least 1

23. The powder coating composition of claim 22 wherein: a pigment is included which forms about 6 percent by weight to about 35 percent by

24. The powder coating composition of claim 23 wherein: a small weight

25. The powder coating composition of claim 22 wherein: said diphenol is selected from the group consisting of Bisphenol A, dihydroxydiphenyl sulfone, bis(4-hydroxyphenyl) methane and 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)

26. The powder coating composition of claim 23 wherein: said mixture forming said powder coating composition has a particle size in the range

27. The powder coating composition of claim 23 wherein: the size range of the particles forming the powder coating composition is in the range of 40

28. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of a glycidyl ester of a mono-ethylenically unsaturated acid and (1) an ethylenically unsaturated monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, butyl methacrylate, butyl acrylate, ethyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, and (2) a modifying monomer selected from the group consisting of styrene, alpha methyl styrene, acrylonitrile and methacrylonitrile in such proportions as to obtain a copolymer having a glass transition temperature in the range of 60 DEGC to 70 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 3,000 to 4,000, said glycidyl ester being present in the copolymer in the range of 12 to 15 percent by weight, said modifying monomer being present in said copolymer from 0 percent by weight to no more than 35 percent by weight; and B. a diphenol selected from the group consisting of Bisphenol A and dihydroxyphenyl sulfone in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming at least about 0.05 percent to 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst which gives to the mixture a gel time at its baking temperature of at least 3 minutes but not in excess of

29. The powder coating composition as defined in claim 28 wherein: 6 percent to 35 percent by weight of the mixture is made up of a pigment.

30. A powder coating composition comprising a mixture of: A. a copolymer of glycidyl methacrylate, methyl methacrylate and butyl methacrylate, said glycidyl methacrylate being present in the copolymer from about 8 percent by weight to no more than about 25 percent by weight, said methyl methacrylate being present in the copolymer from about 15 percent by weight to about 52 percent by weight, with the balance of the copolymer being said butyl methacrylate, the copolymer having a glass transition temperature in the range of 40 DEG C to 90 DEGC and a molecular weight (Mn) in the range of 2,500 to 8,500; B. a diphenol having a molecular weight of 110 to 550, said diphenol being present in the amount of 0.8 to 1.1 phenolic hydroxyl groups for each epoxy group in the copolymer; C. a flow control agent forming from at least 0.05 percent to 4.0 percent by weight of the mixture, said flow control agent being a polymer having a molecular weight (Mn) of at least 1,000, said flow control agent being a polymer or a copolymer selected from the group consisting of acrylate esters, methacrylate esters and polyethylene or polypropylene glycol esters of fluorinated fatty acids; and D. a small weight percentage of a catalyst sufficient to cause the coating composition mixture to have a gel time of at least 1 minute but no greater

31. The powder coating composition of claim 30 wherein: 6 percent to 35 percent by weight of the mixture is a pigment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

優先権主張
国名 アメリカ合衆国
出願年月日 1971年8月16日
出願番号 第172228号



特 許 願

昭和47年8月16日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

ジフェノール架橋剤を含む粉体塗装組成物

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国ミシガン州ディアボーン・
ハイツ・クロニン・ドライブ657
氏名 サントーク・エス・ラバナ(ほか1名)

3. 特許出願人

国籍 アメリカ合衆国
住所 アメリカ合衆国ミシガン州ディアボーン・
ザ・アメリカン・ロード(番地なし)
名称 フォード・モーター・カンパニー
代表者 デイ・アール・ジョリフィ

4. 代理人 〒100

住所(居所) 東京都千代田区大手町2丁目
新大手町ビル938号室
〒100 1526
氏名(名称) 弁護士エルマー・イー・ウエルティ

47 081530

明 細 書

1. 発明の名称

ジフェノール架橋剤を含む粉体塗装組成物

2. 特許請求の範囲

- (ア) 40-90℃の範囲のガラス転移温度と
2500-8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)
を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタク
リル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物の
コポリマーであり、コポリマー中に存在する
前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの
少くとも8重量%から25重量%を超えない
ところのコポリマー、
- (イ) 110-550の範囲の分子量を持つジフ
エノールの、前記コポリマー中のエポキシ基
1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水
酸基を提供する量、
- (ウ) 少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、
粉体塗装組成物の焼付温度に於て前記コポリ
マーより小さい表面張力を持つポリマーであ
る流動制御剤の、混合物の少くとも0.05重

(1)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-28550

④公開日 昭48.(1973)4.16

②特願昭 47-81530

②出願日 昭46.(1971)8.16

審査請求 有 (全18頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

7202 48

6532 48

6660 48

5821 48

7243 48

6348 45

250)C142.181

24 F0

250)A271.3

250)C318.3

250)C178

260)C162.11

量%をなす量、

前記(ア)、(イ)、(ウ)の混合物である粉体塗装組成物。

3. 発明の詳細な説明

要約: 粉体塗装組成物を公開する。一般的に云

うと本発明の個々の粉体塗装組成物は次の原料の混合物である。40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500-8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーが得られるような割合で、メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーを形成させる。コポリマー中にメタクリル酸グリシジルは少くとも約8重量%から約25重量%を超えない割合で存在する。塗装組成物の他の一原料は、約110-550の範囲の分子量を持つジフェノールで、その量は前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供するものである。粉体塗装組成物を形成させるに用いる第三の原料は流

(2)

動制御剤でありその量は混合物の少くとも0.05重量%をなす。流動制御剤は少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持つポリマーである。流動制御剤は又、粉体塗装組成物の焼付温度に於てコポリマーより小さい値の表面張力を持つ。

* * * *

表面のペイント塗装に用いる粉体塗装組成物が非常に望まれている。例えば1958年10月21日に公開された米国特許第2857,354号明細書に示されたペイント系の如き液体ペイント系に用いる溶媒は必要ではないから、粉体塗装組成物は望ましい。粉体塗装組成物は加熱により硬化し、その際外周環境にあるにしても殆ど揮発性物質を与えない。勿論このことは、液体ペイントビヒクルをペイント乾燥の間に揮発させなければならない液体ペイント系とは実質的に相違する。もとより液体ビヒクルの揮発は揮発性物質を外周環境に持込む。

本発明は、物品に保護性装飾性塗膜の仕上げ面

(3)

-8500の範囲の数平均分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーが得られる割合のメタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーである。コポリマー中に存在するメタクリル酸グリシジルは少くとも約8重量%から約25重量%を超えない。混合物の他の一原料は、約110-550の範囲の分子量を持つジフェノールである架橋剤である。前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基になる量でジフェノールを混合物中に存在させる。混合物の他の一原料は流動制御剤(flow control agent)であり、その量は混合物の少くとも0.05重量%をなす。この流動制御剤は少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持つポリマーである。又流動制御剤は、粉体塗装組成物の焼付温度に於てコポリマーより小さい表面張力を持つ。

更に詳細に云えば、本発明の教えに従つて形成される粉体塗装組成物は焼付温度に於て該粉体塗装組成物に1分より長いグル化時間を与える触媒の小重量%を含む。又塗装組成物中には、選択さ

(5)

特開 昭48-28550(2)

を与えるに適した粉体塗装組成物に向けられたものである。本発明の組成物により生ずる塗膜は、先行技術の液体ペイント系で得られる塗膜にあらゆる点で匹敵するものである。米国特許第2,857,354号に公開された液体ペイント系は一見本発明の粉体塗装組成物に似たものであるが、事実上実質的に可成り異なつたものである。この相違については本明細書の末尾に完全に説明する。

本発明は粉体塗装組成物を目指したものである。特に本発明は、架橋剤としてジカルボン酸のみを用いる粉体塗装組成物より、貯蔵寿命が長く非ケッキング性であり、金属性装置に対し腐食性が少なく、金属アルミニウム顔料と共に用いるにはより良好であり、加熱により硬化しうる粉体塗装組成物に向けられたものである。適当に焼付され硬化されたとき、本発明の粉体から得られる塗膜は良い光沢と耐衝撃性と耐溶剤性を持つ。本発明の教えに従つて形成される粉体塗装組成物は数種の原料の緊密な混合物より成る。混合物の第一の原料は、40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500

(4)

れた顔料の種類と焼付塗膜に望まれる光沢とに従つて、全混合物の約6-35重量%をなす顔料を用いることもできる。粉体塗装組成物は更に小重量%の帯電防止剤を含有することでもできる。

前記粉体塗装混合物の各原料の含量の好適範囲は次のようである。混合物中のコポリマーの一部分をなすメタクリル酸グリシジルは、コポリマーの少くとも8重量%から25重量%を超えない範囲で存在すべきである。コポリマー中のメタクリル酸グリシジルの望ましい範囲は少くとも12重量%から18重量%を超えない。最も望ましいコポリマーは約15重量%のメタクリル酸グリシジルを含む。又コポリマーの好適ガラス転移温度は3000-6500の範囲の分子量(\bar{M}_n)のものでは50-80℃の範囲にある。コポリマーに最も望ましいガラス転移温度は、3000-4000の範囲の分子量(\bar{M}_n)のものでは60-70℃にある。

ジフェノール架橋剤について云えば、好適なジフェノールは、ビスフェノールA、ジオキシジフ

(6)

エニルスルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2, 2'-ジフェノール、4, 4'-ジフェノール、1, 3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、ヒドロキノン、2, 2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選択されたジフェノールである。望ましいジフェノールはビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィドであり、最も望ましいものはビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホンである。

粉体塗装混合物中に用いられる流動制御剤について云えば、混合物用に選択される個々の制御剤は、混合物中のコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーでよい。流動制御剤として用いる好適なアクリルポリマーはポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、

(7)

ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ラウリル)、及びポリ(メタクリル酸イソデシル)である。

又流動制御剤は、混合物中に用いられたコポリマーより小さい表面張力を粉末の焼付温度で持つ弗素化ポリマーであつてもよい。流動制御剤が弗素化ポリマーである場合に好適なものは、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪酸のエステル類である。例えば2500を越える分子量のポリエチレングリコールとペルフルオルカプリル酸のエステルは有用な流動制御剤である。

混合物を形成するすべてのコポリマー中に用いられるメタクリル酸グリシジル・モノマーに加えて用いられる他のモノマーは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、 α -メチルスチレン、メタクリロニトリルである。メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和モノマー類を混合し、粉体塗装混合物とし

(8)

て前記のガラス転移温度と分子量を持つコポリマーをうるような割合に反応させる。

焼付温度に於ける粉体塗装組成物の架橋速度を増加させるために、小重量%の触媒を粉体塗装組成物に加える。好適には触媒は粉体塗装組成物のゲル化時間を少なくとも1分で40分を越えないものにするものである。好適な触媒はゲル化時間を少なくとも1分で10分を越えないものにするものである。一般に触媒は混合物の重量の0.05-1重量%の範囲で存在させる。触媒によつて得られる最も望ましいゲル化時間は約3-10分の範囲にある。これらの触媒ゲル化時間は粉体塗装組成物の130-200℃の範囲の焼付温度に於けるものである。

本発明の粉体塗装組成物には約6-35重量%の顔料を含ませることもできる。当業界で既に知られた種々の顔料を本発明の粉体塗装組成物に用いることができる。一般に顔料は色調、外観、防食性の点から選ばれる。

本発明の粉体塗装組成物には小重量%の帯電防

(9)

止剤を用いることができる。例えば、粉体塗装組成物の0.05-0.5重量%は帯電防止剤であつて、組成物を静電スプレー操作で塗装しうるようにすることができる。

本発明の粉体塗装組成物中に用いる種々の原料について一般的な説明を以下に行う。又本発明の範囲内にある種々の個々の粉体塗装組成物をつくり利用する方法を示すために多数の実施例を示す。

個々の粉体塗装組成物の主要な原料は、40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500-8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和モノマーから形成されたコポリマーである。コポリマーの形成に用いられるエチレン不飽和モノマーは当業者に知られた種々のモノマー或はそれらの混合物のいずれか一つである。コポリマーの形成には、得られたコポリマー中に少なくとも約8重量%で約25重量%を越えないメタクリル酸グリシジルが存在するようにする。コポリマーの

(10)

重量の残りはエチレン不飽和モノマーから形成される。

メタクリル酸グリシジルと共にコポリマーを形成するに用いられる好適エチレン不飽和モノマーは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2-エチルヘキシルである。スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリルの如き適当な改質用モノマーを前記好適モノマーと共に用いることができる。前記改質用モノマーを用いるときには、その量はコポリマーの約 0 重量% から約 35 重量% を越えない。従つてメタクリル酸グリシジルと共に前記好適エチレン不飽和モノマーを用いてコポリマーを形成させるときには、コポリマー中のメタクリル酸グリシジルの量は約 8-25 重量% であり改質用モノマーは約 0 重量% から約 35 重量% を越えない量であり、好適モノマーは約 92-100 重量% である。

本発明の詳細な教えに従えば、粉体塗装組成物のコポリマーは、メタクリル酸グリシジル、メタ

(1 1)

レン、ジオキサン、ブタノン(エチルメチルケトン)等が完全に適当な溶剤である。メタクリル酸グリシジル・コポリマーを溶液中でつくつたとすると、真空乾燥法或はスプレー乾燥法で溶剤を蒸発させて固体コポリマーをうることができる。これに代る方法として、ヘキサン、オクタン或は水の如き非溶剤液体を適当な条件でゆるくかきまぜているものの中に溶液を徐々に注入することによりコポリマーを沈殿させることができる。このようにして得られたコポリマーは更に乾燥して、塗膜の焼付に用いられる温度に於て 3% より少ない揮発する物質を含むようにすべきである。

メタクリル酸グリシジル・コポリマーは又エマルジョン重合、懸濁重合、塊状重合或はそれらの適当な組合せによつてもつくることができる。メタクリル酸グリシジル・コポリマーをつくるこれらの方法では、コポリマーの分子量を所望の範囲におさめるために連鎖移動剤を必要とすることがある。これらの方法によつて得られる固体ポリマーは乾燥して、塗膜の焼付に用いられる温度に

(1 3)

クリル酸メチル、及びメタクリル酸ブチルより形成される。この例では、コポリマー中のメタクリル酸グリシジルの量は約 8 重量% より約 25 重量% を越えない量であり、メタクリル酸メチルの量は約 25-60 重量% であり、コポリマーの残余はメタクリル酸グチルである。

メタクリル酸グリシジルのコポリマー類は種々の方法でつくることができる。一般には重合反応を誘起するに遊離基開始剤が必要である。このような遊離基開始剤の多数のものが当業界に知られ、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、アセチルシクロヘキサンスルホニルペルオキシド、過酸化イソブチリル、ペルオキシジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、ペルオキシジカルボン酸ジイソプロピル、ペルオキシビバリン酸 tert-ブチル、過酸化デカノイル、アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)等がある。メタクリル酸グリシジル・コポリマーが溶解しうる溶剤を用いて、重合を溶液中で行わせることが好適である。トルエン、キシ

(1 2)

於て 3% より少ない揮発する物質を含むようにすべきである。

粉体塗装組成物としては、メタクリル酸グリシジル・コポリマーの分子量の分子分布とが重要である。2500-8500 の範囲内の数平均分子量(\bar{M}_n)を持つコポリマーが適当である。併ながらこのコポリマーは比較的大きな分子量のものを可成りの量含むようなことがあつてはならない。20000 より大きい分子量のものがコポリマーの 2% を越えてはならない。重量平均分子量対数平均分子量の比(\bar{M}_w/\bar{M}_n)で測られる分子量分布は 1.6-2.1 の範囲にあるべきである。分子量分布の好適範囲は 1.7-1.8 である。

本発明の粉体塗装組成物の個々のものの原料の他の一つは、約 110-550 の範囲の分子量を持つジフェノールである架橋剤である。組成物中の該ジフェノールの量は、コポリマー中のエポキシ基 1 個あたりに 0.8-1.1 個のフェノール性水酸基を提供するものである。更に詳細に云えば、最も望ましいジフェノールは、ビスフェノール A、

(1 4)

ジオキシジフェニルスルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2, 2'-ジフェノール、4, 4'-ジフェノール、1, 3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2, 2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたジフェノールである。

本発明の粉体塗装組成物の個々のものを形成させるには流動制御剤も含ませる。流動制御剤は個々の粉体塗装組成物の少くとも0.05重量%を成す流動制御剤は一般に個々の粉体塗装組成物の約4重量%を超えないものである。一般には、流動制御剤は少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持つポリマーである。更に流動制御剤は、粉体塗装組成物の焼付温度に於て、該組成物の形成に用いられたコポリマーより小さい表面張力を持つものである。

粉体塗装組成物中に流動制御剤として用いられ

(15)

肪酸のエステル類がある。2500を超える分子量(\bar{M}_n)のポリエチレングリコールとペルフルオルカプリル酸のエステル類を本発明の組成物の流動制御剤として用いる。

本発明の組成物の個々のものに有効な程度で小重量%の触媒を含ませることができる。一般的に、個々の組成物中の触媒の量は0.05-10重量%の範囲内にある。触媒としては、粉体塗装組成物にその焼付温度に於て少くとも1分より長いゲル化時間を与えるものが選ばれる。適当な触媒は又40分を超えないゲル化時間を与えるものである。本明細書に使用される塗料組成物のゲル化時間とは、焼付温度に於て塗料組成物に弾性が出現し流動に対する抵抗が生ずるまでの時間を意味する。

粉体塗装組成物中に使用するに適した触媒としては、テトラアルキルアンモニウム塩類、イミダゾール型触媒、第三アミン類、有機カルボン酸の金属塩類がある。テトラアルキルアンモニウム塩類としては、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、沃化テトラブチ

(17)

特開 昭48-28550(5)

る物質の一つの種類は、組成物のコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーである。流動制御剤として好適なアクリルポリマーの例はポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)である。流動制御剤として用いるアクリルポリマーは、アクリル酸エステルモノマー或はメタクリル酸エステルモノマーを既知の遊離基開始剤を用い塊状重合させるか或は適当な溶剤中で重合させることによりつくることができる。開始剤の量と重合条件は、形成されたポリマーが1000より大きい分子量(\bar{M}_n)を持つように選ばれる。アクリル酸エステルポリマーの好適分子量範囲は約5000より上である。最適範囲は6000-20,000である。

アクリル酸エステルポリマー流動制御剤が好適であるが、弗素化ポリマーも粉体塗装組成物に対し流動制御剤として働くことが見出された。そのような弗素化ポリマーとしてはポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂

(16)

ルアンモニウム、塩化(或は臭化或は沃化)テトラエチルアンモニウム、塩化(或は臭化或は沃化)テトラメチルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化ジエチル-(2-オキシエチル)-メチルアンモニウムがある。適当なイミダゾール型触媒としては、2-メチル-4-エチル-イミダゾール、2-メチル-イミダゾール、イミダゾール、2-[(N-ベンジルアニリ、)メチル]-2-イミダゾリン磷酸塩、塩酸2-ベンジル-2-イミダゾリンがある。本発明の粉体塗装組成物に適当な第三アミン触媒としては、トリエチレンジアミン、N,N-ジエチル-シクロヘキシルアミン、N-メチル-モルホリンがある。本発明の粉体塗装組成物に対する触媒である有機カルボン酸の金属塩としては、カプリル酸第一錫、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、カプリル酸亜鉛、2-エチルカプロン酸第一錫、プロピオン酸フェニル水銀、ネオデカン酸鉛、ジラウリン酸ジブチル錫、安息香酸リチウムがあるがこれら

のみに限られるものではない。

(18)

個々の粉体塗装組成物に使用される触媒は、一般に室温で固体であり、50-200℃の融点を持つものである。既に特定したように、粉体塗装組成物中の触媒の量は、該組成物の全重量を基準として0.05-1.0重量%である。更に触媒は少くとも1分で40分を超えないゲル化時間を生ずるものである。一般に、組成物の好適ゲル化時間は、組成物の焼付温度に於て1分乃至約10分の範囲にある。

本発明の個々の粉体塗装組成物は静電塗装方法により被塗体に施すことができるものであるから、組成物の付着が適切に起るように、組成物中に小重量%の帯電防止剤を含ませることが好適である。具体的に云えば、帯電防止剤は粉体組成物の全重量の0.05-1.0重量%の範囲の量で含まれる。適当な帯電防止剤としては、前に挙げた触媒としても働くテトラアルキルアンモニウム塩があるが、これらのみに限られるものではない。他の適当な帯電防止剤としては、例えばジブチル・ポリ(オキシエチレン)燐酸エステル如きアルキル・ポリ(19)

リ(オキシエチレン)燐酸エステル類、例えばエチル・ベンジル・ポリ(オキシエチレン)燐酸エステルの如きアルキル・アリール・ポリ(オキシエチレン)燐酸エステル類、ポリエチレンイミン、ポリ(2-ビニルピロリドン)、塩化ビリジニウム、ポリ(塩化ビニルビリジニウム)、ポリビニルアルコール、或は無機塩類がある。

本発明の個々の粉体塗装組成物に適当な色調を与えるために顔料を含ませることができる。一般に顔料は粉体塗装組成物の全量の約6-35重量%をなす。粉体塗装組成物に適当な顔料としては、30重量%の塩基性シリコクロム酸鉛(橙色)、30重量%の酸化チタン(白色)、15重量%の酸化チタンと10重量%の群青(青色)、7重量%のフタロシアニンブルーと10重量%の酸化チタン(青色)、7重量%のフタロシアニングリーンと10重量%の酸化チタン(緑色)、7重量%のフェリット黄と10重量%の酸化チタン(黄色)、6重量%のカーボンブラック顔料(黒色)、10重量%の鉄黒(黒色)、8重量%の酸化クロムと(20)

10重量%の酸化チタン(緑色)、5重量%のキンド・レッド(quindo red)と16重量%の酸化チタン(赤色)、10重量%の酸化鉄透明橙色顔料(橙色)があるがこれらのみに限られるものではない。焼付塗膜に金属の外観を与えるために金属アルミニウム顔料を含ませることもできる。アルミニウム顔料は上限10重量%まで含ませることができる。

以上本発明の粉体塗装組成物を配合するに用いる種類の原料を一般的に記載してきたが、さまざまな個々の粉体塗装組成物を例示するために以下に多数の実施例を示す。

実 施 例 1

モノマーであるメタクリル酸グリニジル15重量%、メタクリル酸メチル5重量%、メタクリル酸ブチル40重量%を共に混合した。3重量%の触媒2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(AIBN)をモノマー混合物に溶解した。得られた混合物を、窒素雰囲気中で激しくかきまぜ還流しつつあるトルエン(100部)に徐

(21)

々に加えた。トルエンの容器の頂部には凝縮器を備えて、トルエンを凝縮させ容器内に還流させる。モノマー混合物は制御弁を通して添加し、その添速度は外部の加熱器から補給される熱の割合が小さくとも還流温度(109-112℃)が維持されるように制御される。モノマー混合物の添加が完了した後更に3時間外部の熱源により還流を維持する。

溶液を浅いステンレス鋼製トレーに注入し、トレーを真空炉中に於て、溶剤を蒸発させた。溶剤が除かれるにつれてコポリマー溶液はだんだん濃縮された。真空炉の温度を約110℃に上昇させた。コポリマーの溶剤含量が3%より少なくなるまで乾燥を続けた。トレーを冷却し、コポリマーを捕集し、20メッシュの網を通るようになすりつけた。コポリマーは53℃のガラス転移温度と4000の分子量(\bar{M}_n)を持つたものであつた。

摩砕コポリマー100重量部を次の物質と混合した。

ビスフェノールA

120部

(22)

臭化テトラブチルアンモニウム 0.2部

ポリ(アクリル酸ラウリル)($\bar{M}_n=10,000$) 0.5部

酸化チタン 3.0部

これらの物質をボールミル中で2時間混合した。得られた混合物を5分間85-90℃でロールで練りした。得られた固体をボールミルで摩砕し140メッシュの網を通るものとした。

このようにして得られた粉末は本発明の粉体塗装組成物である。この粉末を、50KVの荷電電圧で操作する静電粉末スプレーガン(electrostatic powder spray gun)を用いて電氣的に接地された鋼パネルにスプレーした。スプレーの後パネルを20分間175℃に加熱した。

パネル上に得られた塗膜は鋼パネルによく密着し、良好な衝撃強度を持つものであつた。又塗膜を、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅のパネル上に施した。その密着性は良好であつた。得られた塗膜は、トルエン、ガソリン、ブタノン、メタノールに不溶であつた。

(23)

つものであつた。得られたコポリマー100部を、ジオキシジフェニルスルホン10.5部を用いた点を除いて、実施例1と同じ添加成分と混合した。

実施例1に記載された処理段階に従つて得られた粉体塗装組成物を、実施例1に記載されたものと同様に試験パネルに施した。塗膜を30分間170℃で焼付した。得られた塗膜は鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅のパネルに良く密着したものであつた。

実施例 4

メタクリル酸グリシジル20重量%、メタクリル酸メチル40重量%、メタクリル酸ブチル40重量%のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から実施例1に大体を示したのと同じ操作に従つてコポリマーを形成した。この場合は1重量%の触媒AIBNを加えた。得られたコポリマーは51℃のガラス転移温度と8500の分子量を持つていた。

摩砕コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

(25)

実施例1の操作を繰返した。併ながらコポリマーの形成は、8重量%のメタクリル酸グリシジルと52重量%のメタクリル酸メチルと40重量%のメタクリル酸ブチルの混合物で始めた。3重量%の触媒AIBNを用いた。実施例1の操作に従つたとき得られたコポリマーは58℃のガラス転移温度と4000の分子量を持つものであつた。

得られたコポリマー100部を、ビスフェノールA6.4部を用いた点を除いて、実施例1と同じ添加成分と混合した。粉体塗膜を種々の材質に施した後得られたペイント塗装パネルの品質は実施例1で得られたものとほぼ同じであつた。

実施例 3

メタクリル酸グリシジル12重量%、メタクリル酸メチル48重量%、メタクリル酸ブチル40重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。3重量%の触媒AIBNを用い、実施例1と同様にモノマー混合物を処理した。得られたコポリマーは56℃のガラス転移温度と4000の分子量を持つ

(24)

ビスフェノールA	17.5部
臭化テトラブチルアンモニウム	0.1部
ポリ(アクリル酸ブチル)($\bar{M}_n=9000$)	4部
酸化チタン	15部
トランスベアレントブルー	4部
フレーク状金属アルミニウム	4部

前記成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して、粉体塗装組成物を得た。この粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の種々の試験パネル上にスプレーした。200℃で10分間粉体塗装組成物を硬化した後各試験パネル上に得られた塗膜は品質のよいもので耐溶剤性耐引掻性があり、金属の外観を持つていた。

参 考 例 5

メタクリル酸グリシジル25重量%、メタクリル酸メチル40重量%、メタクリル酸ブチル35重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマーを実施例1に記載したように反応させコポリマーをつくつた。この場合には6重量%の触媒A

(26)

I B Nを用いた。得られたコポリマーは53℃のガラス転移温度と2000の分子量を持つものであつた。

得られたコポリマー100重量部を次の物質と混合した。

ジオキシジフェニルスルホン	198部
2-メチル-4-エチル-1ミダゾール	0.05部
ジブチル・ポリ(オキシエチレン)炭酸エステル	0.05部
ポリ(メタクリル酸イソドデシル)	4部
酸化チタン	10部
フタロシアニンブルー	7部

粉体塗装組成物は実施例1で述べた工程段階に従つて得られた。粉体塗装組成物を一連の試験パネルに施し、実施例4と同温、同時間で焼付した。種々の試験パネル上に得られた塗膜は、密着性、外観、衝撃性質に関し貧弱なものであつた。

実 施 例 6

メタクリル酸グリシジル15重量%、アクリル酸ブチル20重量%、メタクリル酸メチル65重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマー (27)

つた。

実 施 例 7

メタクリル酸グリシジル15重量%、メタクリル酸メチル50重量%、スチレン35重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマーは実施例1の操作に従い、3重量%の触媒AIBNを用いて、反応させた。得られた摩擦コポリマーは分子量4500で、90℃のガラス転移温度を持つものであつた。

得られたコポリマー100重量部を次の物質に加えた。

ジオキシジフェニルスルホン	132部
塩化テトラメチルアンモニウム	1部
ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)	2部
フェリット黄	7部
酸化チタン	10部

この混合物を粉体塗装組成物をつくるために、実施例1のように処理した。粉体塗装組成物を実施例1のように試験パネルに施した。パネルを5分間180℃の温度で焼付した。種々の試験パネ

(29)

特開 昭48-28550(B)

ーはコポリマーを生ずるように実施例1のように反応させた。4重量%の触媒AIBNを用いてモノマー混合物を反応させコポリマーを形成させた。コポリマーは65℃のガラス転移温度と3000の分子量を持つものであつた。

得られたコポリマー100重量部に次の物質を加えた。

2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタン	127部
トリエチレンジアミン	0.1部
塩化テトラエチルアンモニウム	0.5部
ポリ(メタクリル酸ラウリル) ($\bar{M}_n=6000$)	2部
フタロシアニングリーン	7部
酸化チタン	10部

上記の物質を粉体塗装組成物をつくるために実施例1のように処理した。粉体塗装組成物を実施例1のように試験パネルに施し、15分間150℃の温度でパネル上で焼付した。

得られた塗膜は鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅に良好な密着性を持ち、トルエン、ガソリン、メタノール、ブタンに不溶であ (28)

ル上で焼付された粉体塗膜の密着性は良好であつた。各パネル上の塗膜は良好な耐溶剤性と耐引掻性を持つていた。

実 施 例 8

メタクリル酸グリシジル18重量%、アクリル酸エチル20重量%、メタクリル酸メチル40重量%、塩化ビニル22重量%の組成のモノマー混合物を形成させた。2重量%のAIBNを開始剤として用いてモノマー混合物を重合させた。

得られた摩擦コポリマー100部を次の物質に加えた。

ビス(2-オキシフェニル)-メタン	104部
塩化トリメチル・ベンジルアンモニウム	0.1部
ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル) ($\bar{M}_n=11000$)	2部
カーボンブラック	6部

上記の物質を混合し、実施例1記載の如く処理した。得られた粉体塗装組成物を実施例1に特定したように試験パネルに施した。粉体塗装組成物を15分間170℃で焼付した。ペイント塗装されたパネルはすべて良好な密着性と耐溶剤性を示

(30)

した。

実 施 例 9

メタクリル酸グリシジル 15 重量%、メタクリル酸メチル 30 重量%、アクリル酸イソブチル 25 重量%、 α -メチルスチレン 15 重量%、メタクリロニトリル 15 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマー混合物を実施例 1 と同じ方法で反応させた。3%の触媒 AIBN を用いた。得られたコポリマーは 46℃のガラス転移温度と 4500 の分子量を持つものであつた。

得られた摩砕コポリマー 100 重量部を次の物質に加えた。

テトラブロムビスフェノール A	290 部
臭化トデシル・ジメチル・(2-フェノキシ-エチル)アンモニウム	0.5 部
ペルフルオルカプリル酸ポリエチレングリコール ($M_n=3400$)	2 部
鉄 黒	10 部

このようにつくられた混合物を実施例 1 のように処理して粉体塗装組成物とした。この粉体塗装組成物を実施例 1 のように試験パネルに施した。

(31)

塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を多数の試験パネルに施した。パネルを 20 分間 170℃の温度で焼付した。粉体塗料の試験パネルへの密着性は貧弱で、塗膜はかけやすく、ひび割れする傾向を示した。

実 施 例 11

メタクリル酸グリシジル 12 重量%、メタクリル酸メチル 50 重量%、アクリル酸 2-エチルヘキシル 10 重量%、アクリロニトリル 28 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマー混合物はコポリマーをつくるために実施例 1 のように処理した。4 重量%の触媒 AIBN を加えた。形成されたコポリマーは 60℃のガラス転移温度と 4000 の分子量を持つものであつた。

摩砕コポリマー 100 重量部を次の物質に混合した。

ビス(4-オキシフェニル)-メタン	84 部
カプリル酸第一錫	0.5 部
臭化テトラエチルアンモニウム	0.05 部
ペルフルオルカプリル酸ポリエチレングリコール ($M_n=3500$)	2 部

(33)

塗装されたパネルを 15 分間 165℃で焼付した。各パネル上の塗膜は良好な密着性と耐溶剤性を持っていた。

参 考 例 10

メタクリル酸グリシジル 5 重量%、メタクリル酸メチル 55 重量%、メタクリル酸ブチル 40 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。モノマー混合物は 6 重量%の触媒 AIBN と共に実施例 1 のように反応させた。得られたコポリマーは 55℃のガラス転移温度と 3000 の分子量を持つものであつた。

摩砕コポリマー 100 重量部を次の物質と混合した。

ビスフェノール A	40 部
臭化テトラエチルアンモニウム	1 部
エチル・ベンジル・ポリ(オキシエチレン)炭酸エステル	5 部
ポリ(アクリル酸 2-エチルヘキシル)	0.4 部
酸化クロム	8 部
酸化チタン	10 部

上記の混合物を実施例 1 のように処理して粉体塗

(32)

キンドレッド	4 部
フレーク状金属アルミニウム	4 部

上記の混合物を実施例 1 のように処理して粉体塗装組成物をつくつた。実施例 1 のように粉体塗装組成物を試験パネルに施した。パネルを 20 分間 150℃で焼付した。粉体塗膜のパネルへの密着性は良好で、各塗膜は良好な耐溶剤を持ち、金属の外観を示した。

実 施 例 12

メタクリル酸グリシジル 22 重量%、メタクリル酸 n-ヘキシル 20 重量%、メタクリル酸ブチル 25 重量%、アクリロニトリル 33 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から実施例 1 に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーをつくつた。この場合には、15 重量%の触媒 AIBN を加えた。得られたコポリマーは 40℃のガラス転移温度と 7500 の分子量を持つものであつた。

摩砕コポリマー (100 重量部) を次の物質に加えた。

(34)

2, 2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタン	187部
カプリル酸亜鉛	0.8部
炭化テトラブチルアンモニウム	1.0部
ポリ(アクリル酸ブチル)	2.0部
酸化鉄透明橙色顔料	4部
フレーク状金属アルミニウム	4部

前記諸成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の種々の試験パネルにスプレーした。20分間140℃の温度で粉体塗装組成物を硬化した後各試験パネル上に得られた塗膜は、良好な品質のもので耐溶剤性耐引掻性のものであり、金属の外観を示した。

実 施 例 13

メタクリル酸グリシジル10重量%、メタクリル酸メチル45重量%、メタクリル酸ブチル35重量%、酢酸ビニル10重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。この混合物から実施例1に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーを(35)

モノマー混合物から、実施例1に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーをつくつた。この場合には5重量%の触媒AIBNを加えた。得られたコポリマーは75℃のガラス転移温度と3200の分子量を持つものであつた。

摩砕コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

2, 2'-ジフェノール	5.2部
臭化テトラブチルアンモニウム	2部
ポリ(アクリル酸ラウリル)	4部
酸化チタン	3.0部

前記諸成分を共に混合し実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、真鍮、ガラス、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の種々の試験パネルにスプレーした。粉体塗装組成物を10分間130℃の温度で硬化した後各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のもので耐溶剤性耐引掻性であつた。

実 施 例 15

メタクリル酸グリシジル10重量%、メタクリル(37)

つくつた。この場合には3重量%の触媒AIBNを加えた。

摩砕コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

4, 4'-ジオキシフェニルオキシド	7.1部
臭化テトラブチルアンモニウム	2部
ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)	3.5部
カーボンブラック	6部

前記成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を種々の試験パネルにスプレーした。10分間160℃の温度で粉体塗装組成物を硬化した後各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のものであつた。各試験パネル上に得られた塗膜は又トルエン、ガソリン、メタノール、ブタノンに不溶であつた。

実 施 例 14

メタクリル酸グリシジル8重量%、メタクリル酸メチル52重量%、メタクリル酸イソブチル40重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。この(36)

ル酸メチル67重量%、メタクリル酸n-ブチル23重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から、実施例1に大体を示した操作に従つてコポリマーをつくつた。この場合には、4重量%の触媒AIBNを加えた。得られたコポリマーは73℃のガラス転移温度と3000の分子量を持つものであつた。

摩砕コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン	94.5部
塩化テトラブチルアンモニウム	0.7部
ポリ(アクリル酸ブチル)	2部
酸化チタン	3.0部

前記諸成分を共に混合し実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を種々の試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を15分間180℃の温度で硬化した後の各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のものであつた。各試験パネルの塗膜は又、トルエン、ガソリン、メタノール、ブタノンに耐性があ(38)

り不溶であつた。

実 施 例 16

メタクリル酸グリシジル 15 重量%、メタクリル酸メチル 32 重量%、アクリル酸エチル 15 重量%、アクリル酸イソブチル 8 重量%、スチレン 30 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から実施例 1 に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーを形成した。この場合には 3 重量%の触媒 AIBN を加えた。

摩砕コポリマー (100 重量部) を次の物質に加えた。

4,4'-ジオキシジフェニルスルフィド	11.5 部
臭化テトラエチルアンモニウム	1 部
ポリ(メタクリル酸イソデシル) ($\bar{M}_n=5000$)	1.5 部
酸化チタン	3.0 部

前記諸成分を共に混合し、実施例 1 の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。この粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各種試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を 140℃の温度で 15 分間硬化

(39)

成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各種試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を 170℃で 20 分間硬化した後の各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のもので前記諸溶剤に耐性のあるものであつた。

実 施 例 18

メタクリル酸グリシジル 20 重量%、アクリル酸ブチル 40 重量%、メタクリル酸メチル 10 重量%、スチレン 30 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から実施例 1 に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーを形成させた。この場合には、4 重量%の触媒 AIBN を加えた。得られたコポリマーは 40℃のガラス転移温度と 3000 の分子量を持つものであつた。

摩砕コポリマー (100 重量部) を次の物質に加えた。

4,4'-ジフェノール	13.7 部
臭化テトラエチルアンモニウム	0.5 部
ポリ(アクリル酸ラウリル)	1.0 部

(41)

特開 昭48-28550(11)

した後各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のもので良い密着性を持つていた。各パネル上の粉体塗装組成物は前記諸溶剤に対し耐性のあるものであつた。

実 施 例 17

メタクリル酸グリシジル 15 重量%、メタクリル酸メチル 40 重量%、アクリル酸 2-エチルヘキシル 15 重量%、 α -メチルスチレン 20 重量%、アクリロニトリル 10 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。4 重量%の触媒 AIBN を用いて、このモノマー混合物からコポリマーを形成させた。

摩砕コポリマー (100 重量部) を次の物質に加えた。

1,3-ジオキシナフタリン	9.2 部
臭化テトラエチルアンモニウム	0.4 部
ポリ(アクリル酸 2-エチルヘキシル)	2 部
酸化チタン	3.0 部

前記諸成分を共に混合し、実施例 1 の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組

(40)

酸化チタン	3.0 部
-------	-------

前記諸成分を共に混合し、実施例 1 の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各種試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を 10 分間 180℃の温度で硬化した後各試験パネル上に得られた塗膜は良好なもので、前記諸溶剤に対し耐性のあるものであつた。

実 施 例 19

メタクリル酸グリシジル 15 重量%、メタクリル酸ブチル 15 重量%、アクリル酸エチル 15 重量%、メタクリル酸メチル 30 重量%、スチレン 25 重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から、実施例 1 に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーをつくつた。この場合には、4 重量%の触媒 AIBN を加えた。

摩砕コポリマー (100 重量部) を次の物質に加えた。

ジオキシジフェニルスルホン	13.8 部
臭化テトラエチルアンモニウム	1.0 部

(42)

ポリ(アクリル酸ラウリル) 0.5部

酸化チタン 30部

前記諸成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各試験パネル上にスプレーした。粉体塗装組成物を130℃で30分間硬化した後に各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のもので、前記諸溶剤に対し耐性のあるものであつた。

実施例 20

メタクリル酸グリシジル15重量%、アクリル酸2-エチルヘキシル10重量%、メタクリル酸メチル50重量%、メタクリロニトリル15重量%、α-メチルスチレン10重量%の組成のモノマー混合物をつくつた。このモノマー混合物から、実施例1に大体を示したものと同一操作に従つてコポリマーを形成した。この場合には、4重量%の触媒AIBNを加えた。

摩砕コポリマー(100重量部)を次の物質に加えた。

(43)

組成物を製造しようと企てることにより、本発明の組成物との相違は最もよく示される。前記特許の実施例4及び5の組成物からは乾燥粉末を製造することはできない。実施例1、2、3、6の組成物からつくられた粉末は、金属パネルに付着したときも、パネルを150-200℃で20分間焼付しても共融して一層の塗膜となることがない。試験パネル上の焼付塗膜は滑らかではなく、粗いものである。焼付塗膜は又非常に光沢が悪く、たわみ性及び密着性を欠く。従つて一般に液体ペイント系として適当な組成物も、該ペイント系から溶剤を単に蒸発させることにより粉末ペイントとするに必ずしも適当なものでないことを結論しうる。

米国特許第3,058,947号には、メタクリル酸グリシジル・ターポリマーに架橋剤としてジカルボン酸を用いることが述べられてある。これらの原料を試験するために、該米国特許の実施例Ⅶの組成物を真空中で溶剤を蒸発させて乾燥させた。生成物を摩砕し200メッシュの網を通るものと

(45)

特開 昭48-28550(12)

ビス(4-オキシフェニル)-メタン 100部

臭化テトラエチルアンモニウム 0.5部

ポリ(アクリル酸ラウリル) 2.5部

酸化チタン 30部

前記諸成分を共に混合し、実施例1の操作に従つて処理して粉体塗装組成物を得た。粉体塗装組成物を鋼、ガラス、真鍮、亜鉛、アルミニウム、銅、青銅の各試験パネルにスプレーした。粉体塗装組成物を135℃の温度で30分間硬化した後に各試験パネル上に得られた塗膜は良好な品質のものであつた。塗膜は又トルエン、ガソリン、メタノール、ブタノンに対し耐性のあるものでありそれらに不溶であつた。

液体ペイント系にメタクリル酸グリシジル・コポリマーとジカルボン酸架橋剤を用いることは米国特許第2,857,354号に記載されてある。併ながら、本発明の粉体塗装組成物は該特許の実施例に記載された液体ペイント組成物とは実質的に異なつたものである。該特許の実施例に記載された液体ペイント系から溶剤を蒸発させて粉体塗装

(44)

した。摩砕粉末の試料を金属パネル上に付着させ45分間160℃で焼付した。得られた塗膜は多くの噴火現象を示し、光沢及び滑らかさが劣り、実施例Ⅶに記載された耐衝撃性を欠くものであつた。従つて、一方では液体系でパネル上に塗膜をつくり、他方では粉末系でパネル上に塗膜をつくつたとき、両種のペイント塗膜には実質的に相違のあることが結論される。受容しうる品質のペイントをうるには、粉末に他の特殊な改良が必要である。液体塗料から溶剤を蒸発させて得られる粉末による塗膜と、液体塗料自体から得られる塗膜と、の間の外観及び性質の相違の理由は明らかではない。併ながら、液体ペイント組成物を乾燥することによつて得られる粉末は粉体塗装組成物として用いられないことは確かである。

物品のペイント塗装に用いうる粉体塗装組成物を本明細書に以上の如く公開した。

本発明の粉体塗装組成物は、架橋剤としてジカルボン酸のみを用いる粉体塗装組成物より、貯蔵寿命が長く、非ケーキング性であり、金属製装置

(46)

に対し腐食性が少なく金属アルミニウム顔料と共に用いるにはより良好である。

本明細書に見れば本発明の多数の変法を行うことは当業者には明白であらう。本発明の範囲内にあるすべてのそのような変法は、特許請求の範囲及び以下の諸項の記載に含ませんとするものである。

以下の諸項に本発明の実施態様の要領を示す。

- (1)(f) 40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500-8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約8重量%から約25重量%を越えないところのコポリマー、
- (i) 約110-550の範囲の分子量を持つジフェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

(47)

ル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれるところの、前記第5項記載の粉体塗装組成物。

(7) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪酸のエステル類より成る群から選ばれるところの、前記第2項記載の粉体塗装組成物。

(8) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、1,1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2'-ジフェノール、4,4'-ジフェノール、1,3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4,4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたものであるところの、前記第2項記載の粉体塗装組成物。

- (9)(f) 50-80℃の範囲のガラス転移温度と3000-6500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタク

(49)

- (g) 少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、粉体塗装組成物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少くとも0.5重量%をなす量、

前記(f)、(i)、(g)の混合物である粉体塗装組成物。

(2) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て、該組成物のゲル化時間を1分より大きくする触媒の小重量%を更に含むところの、前記第1項記載の粉体塗装組成物。

(3) 混合物の全量の約6-35重量%をなす顔料を更に含むところの、前記第2項記載の粉体塗装組成物。

(4) 帯電防止剤の小重量%を更に含むところの、前記第3項記載の粉体塗装組成物。

(5) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第2項記載の粉体塗装組成物。

(6) 前記流動制御剤が、ポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリ

(48)

ル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約10重量%から約20重量%を越えないところのコポリマー、

- (i) ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、1,1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2'-ジフェノール、4,4'-ジフェノール、1,3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4,4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたジフェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

- (g) 少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、粉体塗装組成物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーであ

(50)

る流動制御剤の、混合物の少くとも約0.05重量%をなす量、

- (ii) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物のゲル化時間を少くとも1分で40分を越えないものとする触媒の小重量%、

前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)の混合物である粉体塗装組成物。

(10) 混合物の全量の約6-35重量%をなす顔料を更に含むところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(11) 帯電防止剤の小重量%を更に含むところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(12) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(13) 前記アクリルポリマーが、ポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれるところの、前記第12項記載の粉体塗装組成物。

(51)

ルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2, 2'-ジフェノール、4, 4'-ジフェノール、1, 3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2, 2'-ビス(オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたジフェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-11個のフェノール性水酸基を提供する量、

- (ii) 少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、粉体塗装組成物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少くとも0.05重量%をなす量、

(iv) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物のゲル化時間を少くとも1分で10分を越えないものとする触媒の小重量%、

前記(i)、(ii)、(iii)、(iv)の混合物である粉体塗装組成

(53)

(14) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪酸のエステル類より成る群から選ばれる弗素化ポリマーであるところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(15) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、2, 2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたものであるところの、前記第9項記載の粉体塗装組成物。

(16)(i) 60-70℃の範囲のガラス転移温度と3000-4000の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、メタクリル酸グリシジルとエチレン不飽和化合物のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約12重量%から約18重量%を越えないところのポリマー、

(ii) ビスフェノールA、ジオキシジフェニルス

(52)

物。

(17) 混合物の全量の約6-35重量%をなす顔料を含むところの、前記第16項記載の粉体塗装組成物。

(18) 帯電防止剤の小重量%を更に含むところの、前記第16項記載の粉体塗装組成物。

(19) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第16項記載の粉体塗装組成物。

(20) 前記アクリルポリマーが、ポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれるところの、前記第19項記載の粉体塗装組成物。

(21) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪酸のエステル類より成る群から選ばれた弗素化ポリマーであるところの、前記第16項記載の粉体塗装組成物。

(22) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA

(54)

とジオキシジフェニルスルホンより成る群から選択されたものであるところの、前記第16項記載の粉体塗装組成物。

(23) (イ) 40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500-8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、(a)メタクリル酸グリシジルと、(b)メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチルとアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシルより成る群から選ばれたエチレン不飽和モノマーと、(c)スチレンと α -メチルスチレンとアクリロニトリルとメタクリロニトリルより成る群から選ばれた改質用モノマーと、のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも約8重量%から約25重量%を超えず、コポリマー中に存在する前記改質用モノマーはコポリマーの0%から約35重量%を超えないところのコポリマー、

(i) 約110-550の範囲の分子量を持つた
(55)

ろの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(27) 前記アクリルポリマーが、ポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれるところの、前記第26項記載の粉体塗装組成物。

(28) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪族のエステル類より成る群から選ばれた弗素化ポリマーであるところの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(29) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)-シクロヘキサン、2, 2'-ジフェノール、4, 4'-ジフェノール、1, 3-ジオキシナフタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メタン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジオキシジフェニルオキシド、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2, 2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から

(57)

フェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

(ii) 少くとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、130-200℃の範囲の混合物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少くとも約0.05重量%をなす量、

(iv) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物のゲル化時間を少くとも1分で40分を超えないものとする結果となる触媒の小重量%、前記(i)、(i)、(ii)、(iv)の混合物である粉体塗装組成物。

(24) 粉体塗装組成物の全量の約6-35重量%をなす顔料が含まれているところの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(25) 帯電防止剤の小重量%を添加されたところの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(26) 前記流動制御剤がコポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところ

(56)

選ばれたものであるところの、前記第23項記載の粉体塗装組成物。

(30) (イ) 50-80℃の範囲のガラス転移温度と3000-6500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、(a)メタクリル酸グリシジルと、(b)メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチルとアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシルより成る群から選ばれたエチレン不飽和モノマーと、(c)スチレンと α -メチルスチレンとアクリロニトリルとメタクリロニトリルより成る群から選ばれた改質用モノマーと、のコポリマーであり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの少くとも10重量%から20重量%を超えず、コポリマー中に存在する前記改質用モノマーはコポリマーの0%から約35重量%を超えないところのコポリマー、

(i) ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)

(58)

特開 昭48-28550 (16)

ーシクロヘキサン、2, 2'-ジフェノール、
4, 4'-ジフェノール、1, 3-ジオキシナ
フタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メ
タン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィ
ド、4, 4'-ジオキシジフェニルオキシド、
ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,
2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンよ
り成る群から選ばれたジフェノールの、前記
コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8
-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

- (ウ) 少なくとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、
130-200℃の範囲の混合物の焼付温度
に於て前記コポリマーより小さい表面張力を
持つポリマーである流動制御剤の、混合物の
少なくとも約0.05重量%をなす量、
(エ) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物
のゲル化時間を少なくとも1分で40分を超え
ないものとするに充分な触媒の小重量%、
前記(ウ)、(イ)、(ウ)、(エ)の混合物である粉体塗装組成
物。

(59)

フェニル)-メタン、2, 2'-ビス(4-オキシ
フェニル)-ブタンより成る群から選ばれたもの
であるところの、前記第30項記載の粉体塗装組
成物。

- (37)(ウ) 60-70℃の範囲のガラス転移温度と
3000-4000の範囲の分子量(\bar{M}_n)
を持つたコポリマーを生ずる割合の、(a)メタ
クリル酸グリシジルと、(b)メタクリル酸メチ
ルとメタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチル
とアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチル
ヘキシルより成る群から選ばれたエチレン不
飽和モノマーと、(c)スチレンと α -メチルス
チレンとアクリロニトリルとメタクリロニト
リルより成る群から選ばれた改質用モノマー
と、のコポリマーであり、コポリマー中に存
在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリ
マーの少なくとも約1.2重量%から約1.8重量
%を超えず、コポリマー中に存在する前記改
質用モノマーはコポリマーの0%から約3.5
重量%を超えないところのコポリマー、

(61)

- (31) 粉体塗装組成物の混合物の全量の約6-
35重量%をなす顔料を含むところの、前記第
30項記載の粉体塗装組成物。

- (32) 小重量%の帯電防止剤を添加するところ
の、前記第30項記載の粉体塗装組成物。

- (33) 前記流動制御剤が前記コポリマーより低
いガラス転移温度を持つアクリルポリマーである
ところの、前記第30項記載の粉体塗装組成物。

- (34) 前記アクリルポリマーが、ポリ(アクリ
ル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポ
リ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群
から選ばれたものであるところの、前記第30項
記載の粉体塗装組成物。

- (35) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコ
ール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪
酸のエステル類より成る群から選ばれた弗素化ポ
リマーであるところの、前記第30項記載の粉体
塗装組成物。

- (36) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、
ジオキシジフェニルスルホン、ビス(4-オキシ

(60)

- (イ) ビスフェノールA、ジオキシジフェニルス
ルホン、1, 1'-ビス(4-オキシフェニル)
ーシクロヘキサン、2, 2'-ジフェノール、
4, 4'-ジフェノール、1, 3-ジオキシナ
フタリン、ビス(2-オキシフェニル)-メ
タン、4, 4'-ジオキシジフェニルスルフィ
ド、4, 4'-ジオキシジフェニルオキシド、
ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,
2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンよ
り成る群から選ばれたジフェノールの、前記
コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8
-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

- (ウ) 少なくとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、
130-200℃の範囲の混合物の焼付温度
に於て前記コポリマーより小さい表面張力を
持つポリマーである流動制御剤の、混合物の
少なくとも約0.05重量%をなす量、

- (エ) 粉体塗装組成物の焼付温度に於て該組成物
のゲル化時間を少なくとも1分で10分を超え
ないものとするに充分な触媒の小重量%、

(62)

前記(カ)、(イ)、(ウ)、(ニ)の混合物である粉体塗装組成物。

(38) 混合物の全量の約6-35重量%をなす顔料を含むところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(39) 小重量%の帯電防止剤を添加するところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(40) 前記流動制御剤が、コポリマーより低いガラス転移温度を持つアクリルポリマーであるところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(41) 前記アクリルポリマーがポリ(アクリル酸ラウリル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸2-エチルヘキシル)より成る群から選ばれたものであるところの、前記第40項記載の粉体塗装組成物。

(42) 前記流動制御剤が、ポリエチレングリコール或はポリプロピレングリコールと弗素化脂肪酸のエステル類より成る群から選ばれた弗素化ポリマーであるところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(63)

ニトリルとメタクリロニトリルより成る群から選ばれた改質用モノマーと、のコポリマー

であり、コポリマー中に存在する前記メタクリル酸グリシジルはコポリマーの12-15重量%の範囲にあり、コポリマー中に存在する前記改質用モノマーはコポリマーの0%から35重量%を超えないところのコポリマー、

(イ) ビスフェノールAとジオキシジフェニルスルホンより成る群から選ばれたジフェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

(ウ) 少なくとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、130-200℃の範囲の混合物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少なくとも約0.06重量%をなす量、

(ニ) 焼付温度に於て混合物のゲル化時間を少なくとも3分で10分を超えないものとする触媒の小重量%、

(65)

(43) 前記ジフェノールが、ビスフェノールA、ジオキシジフェニルスルホン、ビス(4-オキシフェニル)-メタン、2,2'-ビス(4-オキシフェニル)-ブタンより成る群から選ばれたものであるところの、前記第37項記載の粉体塗装組成物。

(44) 前記粉体塗装組成物をなす混合物が10-1000 μ の範囲に粒度分布を持つところの、前記第38項記載の粉体塗装組成物。

(45) 粉体塗装組成物をなす粒子の大きさの範囲が40-75 μ にあるところの、前記第38項記載の粉体塗装組成物。

(46)(ア) 60-70℃のガラス転移温度と3000-4000の分子量(\bar{M}_n)を持つたコポリマーを生ずる割合の、(a)メタクリル酸グリシジルと、(b)メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルとアクリル酸ブチルとアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシルより成る群から選ばれたエチレン不飽和モノマーと、(c)スチレンと α -メチルスチレンとアクリロ

(64)

前記(カ)、(イ)、(ウ)、(ニ)の混合物である粉体塗装組成物。

(47) 混合物の約6-35重量%が顔料であるところの、前記第46項記載の粉体塗装組成物。

(48)(ア) 約8重量%より約25重量%を超えない量のメタクリル酸グリシジルと、約15-52重量%のメタクリル酸メチルと、残余のメタクリル酸ブチルと、より成るコポリマーであり、40-90℃の範囲のガラス転移温度と2500-8500の範囲の分子量(\bar{M}_n)を持つところのコポリマー

(イ) 110-550の範囲の分子量を持つジフェノールの、前記コポリマー中のエポキシ基1個あたりに0.8-1.1個のフェノール性水酸基を提供する量、

(ウ) 少なくとも1000の分子量(\bar{M}_n)を持ち、塗装組成物である混合物の焼付温度に於て前記コポリマーより小さい表面張力を持つポリマーである流動制御剤の、混合物の少なくとも0.05重量%をなす量、

(66)

(4) 塗装組成物である混合物が少くとも1分で
40分を超えないゲル化時間を持つに充分な
触媒の小重量%、
前記(1)、(2)、(3)、(4)の混合物である粉体塗装組成
物。
(49) 混合物の6-35%が顔料であるところ
の、前記第48項記載の粉体塗装組成物。

代理人 弁護士 エルマー・イー・ウエルティ

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1通	7
(2) 図 面	1通	1
(3) 願 書 副 本	1通	
(4) 委任状及び訳文	各1通	
(5) 優先権証明書	1通	

6. 前記以外の発明者、特許出願人又は代理人

字削除

(1) 発 明 者

住所 アメリカ合衆国ミシガン州サウスフィールド・
シャーロン・レイン29395
氏名 セイムアー・ニューマン

(6 7)